

УДК 542.943:547.622.141

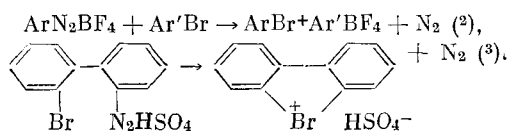
ХИМИЯ

Академик А. Н. НЕСМЕЯНОВ, И. Н. ЛИСИЧКИНА, Т. П. ТОЛСТАЯ

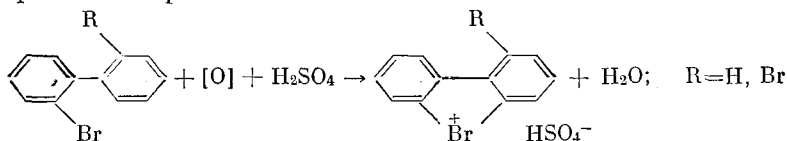
НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ДИБЕНЗБРОМОЛИЕВЫХ СОЛЕЙ

Ароматические соединения поливалентного иода (такие как иодозо- и иодосоединения, соли иодония и др.) известны с конца 19 века. Их свойства и методы синтеза хорошо изучены и изложены в ряде обзоров (1).

Ароматические соединения многовалентного брома не отличаются многообразием. Единственным представителем такого рода соединений являются диарилбромониевые соли. До сих пор их можно было синтезировать лишь разложением арилдиазониев в среде ароматических бромпроизводных



В настоящей работе мы предлагаем новый метод синтеза циклических бромониевых соединений ароматического ряда, заключающийся в прямом окислении *o*-бромдифенилов различными окислителями в присутствии концентрированной серной кислоты*:



Следует подчеркнуть, что аналогичная реакция является одним из основных методов синтеза ароматических иодониевых соединений, в том числе циклических (5, 6). Однако распространить ее на соединение брома до сих пор не удавалось.

Мы подробно изучили эту реакцию (окислительной циклизации) на примере *o*-бромдифенила. Результаты опытов приведены в табл. 1.

Прежде всего отметим, что окислительная циклизация *o*-бромдифенила, как и следовало ожидать, протекает значительно труднее, чем аналогичная реакция *o*-иоддифенила. Для окисления последнего оказывается достаточным 2–3-кратный избыток окислителя, тогда как для получения дибензбромониевой соли с максимальным выходом окислитель необходимо брать в 10-кратном избытке. Использование меньшего избытка окислителя в нашем случае, кроме того, приводит к существенному замедлению реакции (см. табл. 1).

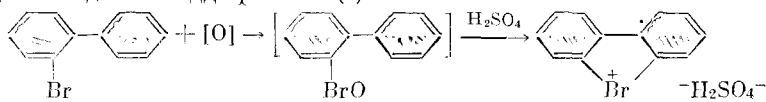
Как видно из табл. 1, выход дибензбромониевой соли практически не зависит от природы окислителя. С максимальным выходом (36% соли) проходит окисление перекисью водорода. Сравнимые результаты (выход соли 31–32%) получаются при использовании надуксусной кислоты или персульфата калия. Заметим, однако, что если окисление *o*-бромдифенила персульфатом калия проводить в отсутствие уксусного ангидрида, то реакция сопровождается сильным осмолением и выход соли снижается до 6%.

С другой стороны, продолжительность реакции существенно зависит, при прочих равных условиях, от количества H_2SO_4 . Так, уменьшение объема кислоты в 7 раз (сравните первые две строки табл. 1) снизило

* См. также краткое сообщение (4).

скорость образования дибензбромалиевой соли \sim в 12 раз*. Выход соли при этом не изменился.

Мы предполагаем, что во всех перечисленных случаях *o*-бромдифенил вначале окисляется в бромозпроизводное, которое затем циклизуется под действием концентрированной серной кислоты, т. е. реакция протекает так же, как и для *o*-поддифенила⁽⁶⁾:



Выделить *o*-бромозодифенил или зафиксировать его образование с помощью п.м.р. спектроскопии нам пока не удалось, однако мы получили косвенное подтверждение предлагаемого механизма реакции. Мы провели

Таблица 1
Окисление *o*-бромдифенила (2,5 ммоль) в дибензбромалиевую соль разными окислителями при начальной температуре -10 — 15°

Окислитель (ммоль)	Объем H_2SO_4 , мл	Продолжительность реакции	Растворитель	Выход соли %, %
H_2O_2 (30)	35	15 час.	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	36
H_2O_2 (30)	5	1 неделя	То же	36
H_2O_2 (6,5)	35	1 неделя	» »	22
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (30)	20	15 час.	—	6
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (30)	20	15 час.	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	32
CH_3COOH (30)	35	15 час.	То же	31

* Выход во всех случаях определялся осаждением очень плохо растворимого в воде иодида дибензбромалия. Несолеобразные продукты реакции не исследовались.

раздельно две предполагаемые стадии этой реакции — окисление *o*-бромдифенила и циклизацию окисленного продукта в бромониевую соль. Для этого вначале раствор *o*-бромдифенила в уксусном ангидриде выдерживался с перекисью водорода при 2° в отсутствие серной кислоты в течение 2 дней. После этого избыток перекиси был удален**, а оставшееся вещество обработано при -10 — 15° серной кислотой. В этом случае реакция закончилась примерно через сутки, а дибензбромалиевая соль была выделена нами с выходом, близким к максимально достижимому в наших условиях (32%).

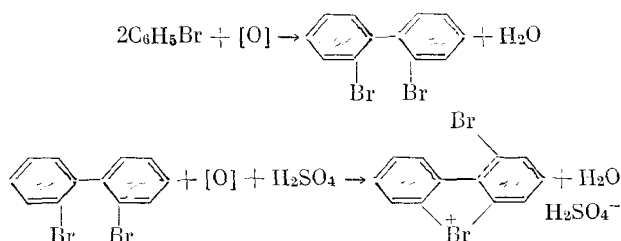
Найденные нами условия окисления *o*-бромдифенила оказались пригодными для получения и других циклических бромониевых солей. Так, из *o,o'*-дибромдифенила мы синтезировали неизвестные ранее соли 1-бромдибензбромалия, которые образуются в наших условиях с выходом около 75%. Заметим, что выход соли в данном случае существенно зависит от температуры, при которой проводится реакция, и снижается, если начальную стадию реакции (прибавление окислителя) проводить не при -10 — 15° , а при 0° или несколько выше.

Для получения нециклических диарилбромониевых солей использовать этот метод нам пока не удалось. При попытке окислить бромбензол перекисью водорода в наших условиях мы получили, вместо ожидаемой бромдифенилбромониевой соли, циклическую соль 1-бромдибензбромалия с выходом $\sim 1\%$, идентичную полученной нами из *o,o'*-дибромдифенила. Из несолеобразных продуктов помимо не вступившего в реакцию бромбензола были выделены *o,o'*-дибромдифенил и следы *n,n'*-дибромдифенила. По-ви-

* Контроль за ходом реакции осуществлялся с помощью тонкослойной хроматографии на Al_2O_3 — копец реакции определяет полное исчезновение *o*-бромдифенила.

** Подробности см. опыт 16. В холостом опыте мы показали, что после описанной обработки сохраняется лишь 1,2 ммоль перекиси (на 2,5 ммоль взятого в реакцию *o*-бромдифенила).

димому, в приведенных условиях бромбензол в первую очередь подвергается окислительной димеризации, а образовавшийся при этом *o,o'*-дибромдифенил затем окисляется и замыкается в 1-бромдибензбромалиевую соль:



Тот же результат мы получили, окисляя бромбензол персульфатом калия в концентрированной H_2SO_4 при -10 – 15° .

Подобные реакции сдвигания ароматических ядер под действием окислителя хорошо известны. Чаще всего окислительную димеризацию с успехом применяют к фенолам, их эфирам, а также к *N*-алкиланлилам⁽⁷⁾, однако эта реакция имеет, вероятно, более общий характер. Найденная нами окислительная димеризация бромбензола при низкой температуре позволяет в одну стадию получать труднодоступный *o,o'*-дибромдифенил (выход $\sim 11\%$).

Совсем иначе протекает окисление бромбензола (перекисью водорода в уксусном ангидриде, в присутствии концентрированной серной кислоты) при комнатной температуре. В этом случае даже через неделю более половины бромбензола возвращается неизменным, а *o,o'*-дибромдифенил не образуется вовсе. Никаких солеобразных продуктов нами выделено не было. Среди несолеобразных продуктов реакции, имеющих фенольный характер, нам удалось идентифицировать лишь *n*-бромфенол (в тонком слое Al_2O_3 , $R_f=0,54$, $R_{f\text{ завед}}=0,54$ в системе ацетон — петролейный эфир 1:1). Вероятно, в этих условиях бромбензол неожиданно окисляется с образованием бромфенолов, которые, в свою очередь, могут вступать в реакцию окислительной димеризации, давая пеструю смесь продуктов.

1. Окисление *o*-бромдифенила перекисью водорода.

а) В присутствии H_2SO_4 . К раствору (2,5 ммоль) *o*-бромдифенила* в 10 мл уксусного ангидрида при -10 – 15° добавлено по каплям 35 мл конц. H_2SO_4 , затем медленно ~ 30 ммоль 30% H_2O_2 . Смесь перемешивалась 3 часа при -10 – 15° , затем 12 час. при 20° и вылита на 100 г льда. Полученный водный раствор бисульфата дибензбромалия обработан сульфитом натрия и эфиром (для удаления несолеобразных продуктов реакции). Затем из него осажден иодид дибензбромалия с выходом 0,33 г (36%), т. разл. 163 – 165° (после переосаждения из ДМФА абсолютным эфиром). Лит. данные⁽⁸⁾ т. разл. 165 – 169° . Обменными реакциями из иодида получены борофторид дибензбромалия, т. пл. 206 – 208° (лит. данные⁽¹⁰⁾ т. пл. 204 – 205°) и бромид дибензбромалия, т. разл. 195 – 196° (по⁽¹¹⁾ т. разл. 194 – $194,5^\circ$).

б) В отсутствие H_2SO_4 . Смесь 2,5 ммоль *o*-бромдифенила, 10 мл уксусного ангидрида и 3 мл 30% перекиси водорода выдерживалась при 2° (в холодильнике) в течение двух суток. Затем раствор был вылит в 50 мл ледяной воды и извлечен эфиром. Эфирный раствор промыт водой, два раза 5% раствором NaOH и вновь водой. Вещество, оставшееся по отгонке эфира, растворено в 10 мл уксусного ангидрида и обработано при -10 – 15° 35 мл конц. H_2SO_4 . Смесь перемешивалась при этой температуре 3 часа, а затем при 20° до исчезновения окислителя (~ 24 часа). После обработки, описанной в опыте 1а, получено 0,3 г (32%) иодида дибензбромалия, т. разл. 163 – 165° (после переосаждения из ДМФА абсолютным эфиром).

* Получен по схеме: *o*-нитроанилин \rightarrow *o*-нитродифенил⁽⁸⁾ \rightarrow *o*-аминофенил \rightarrow *o*-бромдифенил⁽⁹⁾.

2. Соли 1-бромдибензбромолия. В условиях опыта 1а из 2 моля *o,o'*-дибромдифенила* получено 200 мл раствора бисульфата 1-бромдибензбромолия, который был использован для получения других солей этого катиона.

а) Иодид 1-бромдибензбромолия осажден из 100 мл раствора бисульфата, полученного в предыдущем опыте, добавлением твердого иодида натрия с выходом 0,32 г (71%). Соль, промытая ацетоном и абсолютным эфиром, имеет т. разл. 138–140°.

Найдено%: С 32,49; Н 1,64
C₁₂H₇Br₂I·½H₂O. Вычислено%: С 32,49; Н 1,81

б) Борофторид 1-бромдибензбромолия. 100 мл раствора бисульфата, полученного в опыте 2, насыщено борофторидом натрия. Образовавшийся борофторид 1-бромдибензбромолия извлечен нитрометаном, из которого (после упаривания в вакууме до небольшого объема) осажден абсолютным эфиром. Выход 0,37 г (76%) т. пл. 168–169° (после пересаживания из нитрометана абсолютным эфиром).

Найдено%: С 36,03; Н 1,75
C₁₂H₇BrF₂. Вычислено%: С 36,22; Н 1,78

в) Бромид 1-бромдибензбромолия получен обменной реакцией из борофторида, описанного в опыте 2б, т. разл. 177–178°.

Найдено%: С 36,14; Н 1,75
C₁₂H₇Br^{1/2}H₂O. Вычислено%: С 36,04; Н 2,03

3. Окисление бромбензола перекисью водорода при –10–15°. 15,7 г (0,1 моля) бромбензола окислено в условиях опыта 1а 10 мл перекиси водорода в среде 30 мл уксусного ангидрида и 35 мл конц. H₂SO₄. Из водного слоя осажден иодид 1-бромдибензбромолия, выход 0,12 г (~1%), т. разл. 138–139°. Из иодида обменной реакцией с борофторидом триэтилоксония (по аналогии с (14)) получен борофторид 1-бромдибензбромолия, т. пл. 169–170° (после пересаживания из нитрометана абсолютным эфиром). Смешанная проба с борофторидом из опыта 2б депрессии температуры плавления не обнаружила.

Несолеобразные продукты реакции перегнаны с паром. При этом выделено 6 г исходного бромбензола и 0,85 г (9,5%, считая на прореагировавший бромбензол) *o,o'*-дибромдифенила т. пл. 79° (из спирта); лит. данные (12) т. пл. 81°. Смешанная проба с заведомым образцом *o,o'*-дибромдифенила депрессии температуры плавления не обнаружила.

Кубовый остаток после перегонки с паром обработан эфиром. По отгонке эфира продукт препаративно хроматографирован в тонком слое Al₂O₃ III степени активности в петролейном эфире. Элюирование проведено эфиром, после удаления которого получено 0,02 г *n,n'*-дибромдифенила, т. пл. 161–163° (из спирта); по (13) т. пл. 164°.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 IV 1974

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР
Москва

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ R. B. Sandin, Chem. Rev., v. 32, 249 (1943); O. Я. Нейланд, Уч. зап. Рязкск. политехнич. инст., т. 16, 131 (1965); D. F. Banks, Chem. Rev., v. 66, 243 (1966). ² А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, Л. С. Исаева, ДАН, т. 104, 872 (1955). ³ R. B. Sandin, A. S. Hay, J. Am. Chem. Soc., v. 74, 274 (1952). ⁴ А. Н. Несмеянов, П. Н. Лисичкина, Т. П. Толстая, Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, 2164. ⁵ F. M. Beringer, M. Dreiler et al., J. Am. Chem. Soc., v. 75, 2705 (1953). ⁶ J. Collette, D. McGreer et al., J. Am. Chem. Soc., v. 78, 3819 (1956). ⁷ К. Вейганд, Г. Хильгегаг, Методы эксперимента в органической химии, М., 1968, стр. 738. ⁸ J. Elks, J. W. Haworth, D. H. Hey, J. Am. Soc., 1940, 1284. ⁹ G. Schultz, H. Schmidt, H. Strasser, Ann., v. 207, 353 (1881). ¹⁰ П. Хеаней, Р. Lees, Tetrahedron, v. 24, 3717 (1968). ¹¹ А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая, Л. С. Исаева, ЖОХ, т. 27, 1547 (1957). ¹² H. W. Schwechten, Chem. Ber., В. 65, 1607 (1972). ¹³ R. Scholl, W. Neovius, Chem. Ber., В. 44, 1087 (1911). ¹⁴ А. Н. Несмеянов, Т. П. Толстая и др., ДАН, т. 198, 115 (1971).

* Синтезирован термическим разложением бромиды дибензбромолия, т. пл. 80–81° (из спирта); лит. данные (12) т. пл. 81°.